

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-229253

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
B05D 7/00
B05D 7/24
G03G 9/087

(21)Application number : 2001-029137

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 06.02.2001

(72)Inventor : MARUYAMA MASATOSHI
MITSUHASHI KAZUO
ISHIKAWA TOMOKO

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner causing little filming on a photoreceptor while maintaining fixing property and gloss in an oil-less state.

SOLUTION: The toner is made of particle aggregates containing amides, hydrazides and aminoalkyl compounds of (meth)acrylic acids as polymer primary particles having positive electrification property and primary particles of amides, hydrazides and aminoalkyl compounds of fatty acids as wax particles having negative electrification property, and coloring agent primary particles. The method for manufacturing the toner is carried out by adding an electrolyte to an emulsified dispersion liquid containing the polymer primary particles, coloring agent primary particles and wax particles and aggregating the particles to obtain particle aggregates. The toner made of particle aggregates contains 1 to 40 parts by weight of the wax to 100 parts by weight of the polymer primary particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-229253
(P2002-229253A)

(43)公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 G 9/08	3 6 5	C 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 0
B 0 5 D 7/00		B 0 5 D 7/00	K 4 D 0 7 0
	3 0 1		7/24 3 0 1 W
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 2 5
			3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願2001-29137(P2001-29137)

(22)出願日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(71)出願人 000003868

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 丸山 正俊

新潟県上越市福田町1丁目 三菱化学株式
会社直江津事業所内

(72)発明者 三ツ橋 和夫

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷現象用トナー及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 混練・粉碎法においてワックスの添加量に限度があり懸濁重合ではワックスの添加量を増大できるがトナー表面にワックスが浸出し、オイルレス定着に適合したトナーが得られてなかった。

【解決手段】 正帯電性の重合体一次粒子として(メタ)アクリル酸のアミド、ヒドラジド、アミノアルキル化合物と負帯電性ワックス粒子として脂肪酸のアミド、ヒドラジド、アミノアルキル化合物1次粒子及び着色剤一次粒子を含む粒子凝集体トナー。重合体一次粒子、着色剤1次粒子及びワックス粒子を含む乳化分散液に電解質を添加して、各粒子を凝集させて粒子凝集体とするトナー製造方法。重合体一次粒子100重量に対してワックスが1〜40重量含有した粒子凝集体トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも重合体一次粒子、着色剤一次粒子及びワックス微粒子を含む粒子凝集体からなる静電荷現像用トナーにおいて、重合体一次粒子とワックス微粒子が反対の極性であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項2】 少なくとも重合体一次粒子、着色剤一次粒子及びワックス微粒子を含む粒子凝集体からなる静電荷現像用トナーにおいて、重合体一次粒子が正極性であり、ワックス微粒子が負極性である静電荷現像用トナー。

【請求項3】 重合体一次粒子が(メタ)アクリル酸アミド化合物、(メタ)アクリル酸ヒドラジド化合物または(メタ)アクリル酸アミノアルキル化合物を構造単位として含有する請求項2に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項4】 ワックス微粒子を構成するワックスが、脂肪酸、多価脂肪酸又は多価脂肪酸の部分エステルを含む請求項2又は3のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項5】 トナーが正帯電性である請求項2乃至4のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項6】 少なくとも重合体一次粒子、着色剤一次粒子及びワックス微粒子を含む粒子凝集体からなる静電荷現像用トナーにおいて、重合体一次粒子が負極性であり、ワックス微粒子が正極性である静電荷現像用トナー。

【請求項7】 重合体一次粒子が(メタ)アクリル酸を構造単位として含有する請求項6に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項8】 ワックス微粒子を構成するワックスが、脂肪酸アミド化合物、脂肪酸ヒドラジド化合物、脂肪酸ビスアミド化合物、脂肪酸アミノアルキル化合物を含む請求項6又は7に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項9】 トナーが負帯電性である請求項6乃至8のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項10】 重合体一次粒子を構成するバインダー樹脂100重量部に対してワックス微粒子を構成するワックスが1重量部〜40重量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項11】 少なくとも重合体一次粒子、着色剤一次粒子、及びワックス微粒子を含む乳化分散液に電解質を添加して各粒子を凝集させて粒子凝集体とする工程を含む静電荷現像用トナーの製造方法であって、重合体一次粒子とワックス微粒子が反対の極性であることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項12】 少なくとも重合体一次粒子、着色剤一次粒子、及びワックス微粒子を含む乳化分散液を加熱して各粒子を凝集させて粒子凝集体とする工程を含む静電荷現像用トナーの製造方法であって、重合体一次粒子

とワックス微粒子が反対の極性であることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項13】 粒子凝集体に、樹脂微粒子を付着又は固着する工程を含む請求項11又は12に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷現像用トナーに関する。さらに詳しくは、定着性、光沢性に優れ、更に感光体へのフィルミングの少ない静電荷現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法において従来一般に広く用いられてきた静電荷現像用トナーは、スチレン/アクリレート系重合体に、カーボンブラックや顔料のような着色剤、帯電制御剤及び/または磁性体を含む混合物を押出機により熔融混練し、ついで粉碎・分級することによって製造されてきた。しかし、上記のような熔融混練/粉碎法で得られる従来のトナーは、トナーの粒径制御に限界があり、実質的に10 μ m以下、特に8 μ m以下の平均粒径のトナーを歩留まり良く製造することが困難であり、今後電子写真に要求される高解像度化を達成するためには十分なものは言えなかった。

【0003】また、オイルレスでの低温定着性を達成するために、混練時に低軟化点のワックスをトナー中にブレンドする方法が提案されているが、混練/粉碎法に於いては5%程度のブレンドが限界であり、十分な低温定着性能及び十分なOHP透明性を示すトナーを得ることができなかった。特開昭63-186253号公報には、粒径制御の問題を克服し、高解像度を達成するために乳化重合/凝集法によるトナーの製造方法が提案されている。しかしながら、この方法に於いても凝集工程で導入できるワックスの量に限界があり、オイルレスでの低温定着性に関しては十分な改良効果は得られていなかった。

【0004】また、特開平9-190012号公報等には乳化重合/凝集法によるトナー、特開平8-50368号公報等には、懸濁重合法によるトナーが開示されている。このような重合法によるトナーは、粉碎法トナーに比べワックスの含有量を増やすことができ、それにより定着性や光沢性に優れたものが得られる。しかしながら、ワックスを増加させると、トナー表面にワックスが浸出して、感光体上へフィルミングを起こしたり、電子写真装置内を汚染したりするという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来用いられていた静電荷現像用トナーの欠点を克服し、オイルレスでの定着性、光沢性を保持しつつ、感光体上へのフィルミングの少ないトナーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、トナー粒子に含有される重合体一次粒子とワックス微粒子を特定の組合せを用いた場合に、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、少なくとも重合体一次粒子、着色剤一次粒子及びワックス微粒子を含む粒子凝集体からなる静電荷現像用トナーにおいて、重合体一次粒子とワックス微粒子が反対の極性であることを特徴とする静電荷現像用トナーに存する。

【0007】本発明の別の要旨は、少なくとも重合体一次粒子、着色剤一次粒子、及びワックス微粒子を含む乳分化分散液に電解質を添加するか、あるいは乳分化分散液を加熱することによって各粒子を凝集させて粒子凝集体とする工程を含む静電荷現像用トナーの製造方法であって、重合体一次粒子とワックス微粒子が反対の極性であることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のトナーは、その構成成分として、バインダー樹脂、着色剤、ワックスを含み、必要に応じて、帯電制御剤、樹脂微粒子、及びその他の添加剤等を含む。バインダー樹脂は重合体一次粒子として、また、着色剤、ワックスもそれぞれの粒子として、界面活性剤を用いて乳分化分散して用いられる。これら各微粒子に、必要に応じて帯電制御剤一次粒子、樹脂微粒子を共凝集することによって粒子凝集体とし、トナーを製造する。

【0009】次に、本発明で用いられるバインダー樹脂は、重合体一次粒子としたときに正極性または負極性が付与されるものであれば公知のバインダー樹脂の任意のものを使用することができる。また、スチレン/アクリル系等の付加重合による樹脂、ポリエステル等の縮重合による樹脂のいずれも用いることができる。正極性の重合体一次粒子用いられるバインダー樹脂としては、分子中に正電荷が付与される構造を有するものが用いられ、好ましくは分子内にプロトン (H^+) が受容可能な窒素原子を有する化合物用いられる。

【0010】樹脂を付加重合により製造する場合、典型的には、該窒素原子を有するモノマー構造単位（以下、含窒素モノマーと称することがある）を共重合成分として用いた樹脂が挙げられる。モノマー構造単位として用いられる好ましい化合物としては、(メタ)アクリル酸アミド化合物、(メタ)アクリル酸ヒドラジド化合物または(メタ)アクリル酸アミノアルキル化合物が挙げられる。

【0011】(メタ)アクリル酸アミド化合物としては好ましくは、 $CH_2=CHR^{19}-CONR^{20}R^{21}$ で表される化合物であり、ここで、 R^{19} は水素原子またはメチル基である。また、 R^{20} 、 R^{21} は各々独立して水素原子

または炭化水素基であり、更に好ましくは水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基である。好ましい化合物を例示すると、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリル酸メチルアミド、メタクリル酸メチルアミド、アクリル酸ジメチルアミド、アクリル酸ジエチルアミド、アクリル酸フェニルアミド、アクリル酸ベンジルアミド等が挙げられる。

【0012】(メタ)アクリル酸ヒドラジド化合物としては好ましくは、 $CH_2=CHR^{22}-CONHNHNR^{23}R^{24}$ で表される化合物であり、ここで、 R^{22} は水素原子またはメチル基である。また、 R^{23} 、 R^{24} は各々独立して水素原子または炭化水素基であり、更に好ましくは水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基である。好ましい化合物を例示すると、アクリル酸ヒドラジド、メタクリル酸ヒドラジド、アクリル酸メチルヒドラジド、メタクリル酸メチルヒドラジド、アクリル酸ジメチルヒドラジド、アクリル酸フェニルヒドラジド等が挙げられる。

【0013】(メタ)アクリル酸アミノアルキル化合物としては好ましくは、 $CH_2=CHR^{25}-COO-R^{26}-NR^{27}R^{28}$ で表される化合物であり、ここで R^{25} は水素原子またはメチル基である。また、 R^{27} 、 R^{28} は各々独立して水素原子または炭化水素基であり、更に好ましくは水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。また、 R^{26} は二価の炭化水素基、更に好ましくは炭素数1～5のアルキレン基である。

【0014】正極性重合体一次粒子を製造する場合のバインダー樹脂は、上述の含窒素モノマーに、その他のコモノマーの1種またはそれ以上と共重合することにより製造することができる。その他のコモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-n-ニルスチレン、等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチルヘキシル、等の(メタ)アクリル酸エステル、を挙げることができる。この中で、特にスチレン、ブチルアクリレート、等が特に好ましい。

【0015】正極性重合体一次粒子を製造する場合の、バインダー樹脂中の含窒素モノマー構造単位の含有量としては、好ましくは0.01重量%以上、更に好ましくは0.1重量%以上であり、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは3重量%以下である。

【0016】次に、負極性の重合体一次粒子用いられる

バインダー樹脂としては、プレnstेटド酸性基を有する付加重合可能な化合物（以下、酸性モノマーと称することがある）を構造単位として含有するものが用いられる。このようなモノマーとしては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー、等が挙げられ、これらのうち、アクリル酸又はメタクリル酸が好ましい。

【0017】負極性重合体一次粒子を製造する場合のバインダー樹脂は、上述の酸性モノマーに、その他のモノマーの1種またはそれ以上と共重合することにより製造することができる。負極性重合体一次粒子を製造する場合の、バインダー樹脂中の酸性モノマー構造単位の含有量としては、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは0.5重量%以上であり、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。

【0018】また、モノマー成分に架橋剤を用いて、バインダー樹脂を架橋させても良い。架橋剤としては、ラジカル重合性を有するエチレン性多官能性モノマーが用いられ、例えばジビニルベンゼン、ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート等が挙げられる。また、反応性基をペンダントグループに有するモノマー、例えばグリシジルメタクリレート、メチロールアクリルアミド、アクロレイン等を用いることが可能である。好ましくはラジカル重合性エチレン性多官能性モノマーが好ましく、更に、ジビニルベンゼン、ヘキサジオールジアクリレートが好ましい。架橋剤の使用量は、通常モノマー全体の0~5重量%であり、0.01~3重量%が好ましく、0.05~1重量%が更に好ましい。

【0019】また、ポリエステル樹脂を用いる場合には、例えば、常法によりポリエステルを製造した後に、ヒドラジン等の反応性含窒素化合物を反応させ、エステル結合の一部を置換して、含窒素ポリエステルを製造し、これを正極性重合体一次粒子に用いることができる。また、ポリエステルを製造する際に、ジアルコール（又はジフェノール成分）に比べてジカルボン酸成分を過剰量用いて、カルボン酸末端の多いポリエステルを製造し、これを負極性重合体一次粒子に用いることができる。

【0020】これらバインダー樹脂は、乳化剤（界面活性剤）の存在下で重合体一次粒子のエマルジョンとし、凝集に供する。重合体一次粒子の平均粒径は、通常0.05 μ m~3 μ mの範囲であり、好ましくは0.1 μ m~2 μ m、更に好ましくは0.15 μ m~1 μ mである。なお、平均粒径は、例えばUPAを用いて測定することができる。粒径が上記範囲より小さくなると凝集速

度の制御が困難となり好ましくない。また、上記範囲より大きいと凝集して得られるトナー粒径が大きくなりすぎるため、トナーとして高解像度を要求される用途には不適当である。

【0021】本発明で用いる乳化剤としては公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれ、これらの界面活性剤は2種以上を併用してもよい。カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、等があげられる。

【0022】また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等があげられる。

【0023】さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノニルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルシヨ糖、等があげられる。

【0024】特に、付加重合によって樹脂を製造する場合には、乳化重合、懸濁重合等の湿式重合により製造することが好ましい。乳化重合により重合体一次粒子を製造する場合は、水性溶液中に適量の乳化剤及び重合開始剤を存在させ、これに、上述の各モノマーを逐次添加して重合反応を行う。

【0025】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、4, 4'-アゾビスシアノ吉草酸、 α -ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤系、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル、等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。

【0026】また、重合反応を行うに際しては、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具体的な例としては、 α -ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサンテン、四塩化炭素、トリクロロブロメタン、等があげられる。連鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、モノマー100重量部に対して0~5重量部用いられる。

【0027】次に、本発明で用いられるワックスは、ワックス微粒子として正極性または負極性が付与されるものであれば公知のワックス類の任意のものを使用することができる。正極性ワックス微粒子に用いられるワックスとしては、分子中に正電荷が付与される構造を有するものが用いられ、好ましくは分子内にプロトン (H^+) が受容可能な窒素原子を有する化合物（以下、含窒素ワックスと称することがある）が用いられる。更に好ましい化合物としては、脂肪酸アミド化合物、脂肪酸ヒドラジド化合物、脂肪酸ビスアミド化合物、脂肪酸アミノアルキル化合物、脂肪族アミン化合物が挙げられる。

【0028】脂肪酸アミド化合物としては好ましくは、 $R^1-CO-NR^2R^3$ で表される化合物であり、ここで、 R^1 は脂肪族炭化水素基であり、 R^2 、 R^3 は各々独立して水素原子または炭化水素基である。更に好ましくは R^1 は炭素数 10～30 のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 7～10 のアラルキル基である。好ましい化合物を例示すると、ステアリン酸アミド、ステアリン酸メチルアミド、ステアリン酸ジエチルアミド、ステアリン酸ベンジルアミド、ステアリン酸フェニルアミド、ベヘン酸アミド、ベヘン酸ジメチルアミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド等が挙げられる。

【0029】脂肪酸ヒドラジド化合物としては好ましくは、 $R^4-CO-NHNH R^5R^6$ で表される化合物であり、ここで、 R^4 は脂肪族炭化水素基であり、 R^5 、 R^6 は各々独立して水素原子または炭化水素基である。更に好ましくは R^1 は炭素数 10～30 のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 7～10 のアラルキル基である。好ましい化合物を例示すると、ステアリン酸ヒドラジド、ステアリン酸メチルヒドラジド、ステアリン酸ジメチルヒドラジド、ステアリン酸フェニルヒドラジド、ベヘン酸ヒドラジド、ミリスチン酸ヒドラジド、パルミチン酸ヒドラジド等が挙げられる。

【0030】脂肪酸ビスアミド化合物としては好ましくは、 $R^7-CO-NR^8-CO-R^8$ で表される化合物であり、ここで R^7 及び R^8 は各々独立して脂肪族炭化水素基、更に好ましくは炭素数 10～30 のアルキル基である。また、 R^9 は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基、更に好ましくは水素原子である。脂肪酸アミノアルキル化合物としては好ましくは、 $R^{10}-COO-R^{11}-NR^{12}R^{13}$ で表される化合物であり、ここで R^{10} は脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素数 10～30 のアルキル基である。また、 R^{11} は二価の炭化水素基、好ましくは炭素数 1～5 のアルキレン基である。また、 R^{12} 、 R^{13} は各々独立して水素原子または炭化水素基であり、好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基である。脂肪族アミン化合物としては好ましくは、 $R^{14}-NR^{15}R^{16}$ で表

される化合物であり、ここで、 R^{14} は脂肪族炭化水素基、 R^{15} 、 R^{16} は水素原子または炭素数 1～10 の炭化水素基である。更に好ましくは R^{14} は炭素数 10～30 のアルキル基であり、 R^{15} 、 R^{16} は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。

【0031】負極性ワックス微粒子に用いられるワックスとしては、分子中に負電荷が付与される構造を有するものが用いられ、好ましくは、カルボキシル基、メルカプト基、またはスルホンアミド基等のブレンステッド酸性基を有する化合物（以下、酸性ワックスと称することがある）が用いられる。更に好ましい化合物としては、脂肪酸、多価脂肪酸または、多価脂肪酸の部分エステルが挙げられる。脂肪酸としては、炭素数 10～30 の脂肪酸が好ましく、具体的には例えば、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等が挙げられる。多価脂肪酸としては、好ましくは炭素数 5～30 でありカルボキシル基を 2 乃至 4 つ有するものであり、具体的には例えば、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等が挙げられる。多価脂肪酸の部分エステルとしては好ましくは、 $HOOC-R^{17}-COO-R^{18}$ で表される化合物であり、ここで R^{17} は二価の脂肪族炭化水素基、更に好ましくは炭素数 1～10 のアルキレン基である。また、 R^{18} は炭素数 5～30 の脂肪族炭化水素基、更に好ましくは炭素数 10～30 のアルキル基である。

【0032】本発明に用いられるワックス微粒子を作成するにあたっては、上述の正極性ワックスまたは負極性ワックスに、中性ワックスを混合して用いることができる。中性ワックスとしては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のオレフィン系ワックス、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、ジステアリルケトン、ジベヘニルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基を有するシリコーン、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の長鎖脂肪族基を有するアルコール等が例示される。

【0033】正極性ワックス微粒子を製造する場合の、ワックス全体に占める含窒素ワックスの含有量としては好ましくは 10 重量%以上、更に好ましくは 20 重量%以上であり、特に好ましくは 50 重量%以上でありそれ以外は実質的に中性ワックスである。負極性ワックス微粒子を製造する場合の、ワックス全体に占める酸性ワックスの含有量としては好ましくは 3 重量%以上、更に好ましくは 5 重量%以上であり、好ましくは 70 重量%以下、更に好ましくは 50 重量%以下である。そして残部は実質的に中性ワックスである。

【0034】ワックスの融点は、好ましくは 30～130℃であり、更に好ましくは 40～120℃、特に好ましくは 40～100℃である。融点が低すぎると定着時にオフセットを起こしやすく、高すぎると低温での定着

性が劣る傾向にある。2種以上のワックスを混合して用いる場合は、最も含有割合の多いワックス化合物の融点上記範囲にあることが好ましい。

【0035】本発明では、これらワックス類を乳化剤（上述の界面活性剤）の存在下に分散してエマルジョンとし、以下に述べる着色剤一次粒子及び重合体一次粒子と共に凝集して粒子凝集体とする。ワックス微粒子（ワックスエマルジョン）の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.03\sim 1\mu\text{m}$ 、特に $0.05\sim 0.8\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。ワックス微粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ よりも大きい場合には共凝集の際にワックス微粒子が重合体一次粒子に取り込まれにくくなる。また、ワックス微粒子の平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ よりも小さい場合には、ワックス微粒子分散液を作製するのが困難である。ワックスの使用量は、バインダー樹脂100重量部に対して、3重量%以上が好ましく、5重量%以上が更に好ましく、7重量%以上が特に好ましい。また、30重量%以下が好ましく、25重量%以下が更に好ましく、20重量%以下が特に好ましい。

【0036】本発明においては、上述したワックス微粒子と重合体一次粒子を凝集させるに際し、反対の帯電極性を有するワックス微粒子と重合体一次粒子を用いることを特徴としている。具体的には、重合体一次粒子が正極性である場合にはワックス微粒子が負極性のものを使用し、重合体一次粒子が負極性である場合にはワックス微粒子が正極性のものを使用する。

【0037】重合体一次粒子とワックス微粒子との帯電極性が反対であれば、これらを共凝集する際に、ワックス微粒子同士、及び重合体一次粒子同士の反発力相対的に大きいので、量的に少ないワックス微粒子の周りに重合体一次粒子が取り囲むこととなり、従って、粒子凝集体となったときに、その表面にワックス微粒子が存在する確率が低下することによって、トナーからのワックスの浸出が低減できるものと考えられる。

【0038】次に、本発明に用いられる着色剤としては、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでも良く、またはこれらの組み合わせでもよい。これらの具体的な例としては、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料など、公知の任意の染料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤は、通常、バインダー樹脂100重量部に対して3～20重量部となるように用いられる。これらの着色剤も

乳化剤の存在下で水中に乳化させエマルジョン（着色剤粒子）の状態 で用いるが、平均粒径としては、 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ のものをを用いるのが好ましい。

【0039】本発明のトナーには、必要に応じて帯電制御剤を含有させることもできる。帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができる。カラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正荷電性としては4級アンモニウム塩化合物が、負荷電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物等が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、通常はバインダー樹脂100重量部に対し $0.01\sim 10$ 重量部用い、更に好ましくは $0.1\sim 10$ 重量部用いる。

【0040】本発明では、帯電制御剤も水中で平均粒径、 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ のエマルジョン（帯電制御剤粒子）として使用するが、その時期は、重合体一次粒子と着色剤粒子を凝集させる工程で同時に添加して凝集させてもよいし、ワックス微粒子、重合体一次粒子及び着色剤粒子が凝集して粒子凝集体が生成する途中の段階で加えてもよいし、さらには粒子凝集体の粒径が、ほぼ最終的なトナーの粒径まで成長した後に添加してもよい。

【0041】本発明のトナーを製造するに当たっては、粒子凝集体の粒径が実質的に最終的なトナーの粒径まで成長した後に、更に同種又は異なった種類の樹脂微粒子を添加し、粒子を表面に付着させることにより、表面近傍のトナー性状を修飾する事も可能である。粒子凝集体に更に樹脂粒子を付着または固着させることにより、トナーからのワックスの浸出を、更に確実に低減することができる。また、本発明のトナーは、必要により流動化剤等の添加剤と共にもちいることができ、そのような流動化剤としては、具体的には、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができ、通常、バインダー樹脂100重量部に対して、 $0.01\sim 5$ 重量部、好ましくは $0.1\sim 3$ 重量部用いられる。

【0042】さらに、本発明のトナーは、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やスチレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗調節剤や滑剤などが内添剤又は外添剤として用いられる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適宜選定すれば良く、通常バインダー樹脂100重量部に対し $0.05\sim 10$ 重量部程度が好適である。本発明の静電荷現像用トナーは2成分系現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用いてもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したモノや

磁性キャリア等公知のものを用いることができる。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が利用できる。

【0043】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これら実施例に限定されるものではない。

【0044】樹脂エマルションの製造例1（正極性重合体一次粒子の分散液）

ビスフェノールAに2モルのエチレンオキシドが付加したアルコール47モルとフマル酸53モルの縮合ポリエステル（分子量 M_w 6,000 酸化35）を約20 μ mに粉碎し、このものの30部を1%のノニオン界面活性剤（ノイゲンEM230D第1工業製薬（株）製）水溶液70部に分散させアンモニアでPH10とした。ゴーリン社のホモニナイザー（15-M-8PA型）を用い、150℃、50kg/cm²の条件で上記分散液を乳化させた。このときアンモニアを逐次添加し分散液のPHを10に保った。出来上がったポリエステルエマルションの粒径は0.05 μ mであった。

【0045】樹脂エマルションの製造例2（負極性の重合体一次粒子の分散液）

スチレン36重量部、アクリル酸ブチル4重量部、アクリル酸0.2重量部を0.4%のノニオン界面活性剤（ノイゲンEM230D）および1.0%のアニオン界面活性剤（ネオゲンR 第1工業製薬（株）製）を溶解させた水溶液60重量部に分散させ、0.2重量部の過硫酸カリウムを加え80℃で4時間乳化重合を行い、0.2 μ mの粒径を有する樹脂エマルションを得た。

【0046】樹脂エマルションの製造例3（正極性の重合体一次粒子の分散液）

スチレン36重量部、アクリル酸ブチル4重量部、アクリル酸チエチルアミノエチル0.2重量部を0.4重量部のノニオン界面活性剤（ノイゲンEM230D）、および0.4重量部のカチオン界面活性剤（カチオゲンH 第1工業製薬（株）製）を溶解させた水溶液60重量部に分散させ、0.2重量部のアゾ系重合開始剤（V-50 和光純薬（株）製）を加え、80℃で4時間乳化重合を行い、0.2 μ mの粒径を有するエマルション液を得た。

【0047】ワックスエマルションの製造例A（正極性のワックス微粒子の分散液）

ステアリン酸アミド（アーマイドHT ライオンアクゾ（株）製）30重量部を1%のノニオン界面活性剤（ノイゲンEM230D）水溶液70重量部に分散させ硝酸でPHを3とした。その後ゴーリン社のホモニナイザーを用い90℃50kg/cm²の条件で粒径が0.2 μ

mになるまで乳化分散を行いワックスエマルションを得た。

【0048】ワックスエマルションの製造例B（正極性のワックス微粒子の分散液）

ステアリン酸アミド（アーマイドHT ライオンアクゾ（株）製）10重量部及びステアリン酸ステアリル20重量部を1%のノニオン界面活性剤（ノイゲンEM230D）水溶液70重量部に分散させ硝酸でPHを3とした。その後ゴーリン社のホモニナイザーを用い90℃50kg/cm²の条件で粒径が0.2 μ mになるまで乳化分散を行いワックスエマルションを得た。

【0049】ワックスエマルションの製造例C（負極性のワックス微粒子の分散液）

製造例Aに使用したステアリン酸アミドの代わりにカルナウバワックスを使用することと、PH調整をしない以外は製造例Aと同じ操作を行って、粒径0.2 μ mのカルナウバワックスのエマルションを得た。

【0050】ワックスエマルションの製造例D（正極性のワックス微粒子の分散液）

ステアリン酸ステアリル40重量部、エタノール60重量部を反応器に入れ加熱して還流下にヒドラジン水和物（80%純度）1重量部を添加し攪拌下に2時間反応させた。この反応液を500重量部の水に再沈させ脱水、乾燥させ反応生成物を得た。この反応生成物30重量部を、1%のノニオン界面活性剤（ノイゲンEM230D）水溶液70重量部に分散させ硝酸でPHを3とした。その後ゴーリン社のホモニナイザーを用い90℃50kg/cm²の条件で粒径が0.2 μ mになるまで乳化分散を行いワックスエマルションを得た。

【0051】ワックスエマルションの製造例E（負極性のワックス微粒子の分散液）

ステアリン酸ステアリル20重量部と、ステアリン酸10重量部を、1%のノニオン界面活性剤（ノイゲンEM230D）水溶液70重量部に分散させた。その後ゴーリン社のホモニナイザーを用い90℃50kg/cm²の条件で粒径が0.2 μ mになるまで乳化分散を行いワックスエマルションを得た。

【0052】実施例1（負極性トナー）

ワックスエマルションの製造例Aで得られたワックスエマルション30重量部（固型分として、以下同じ）に樹脂エマルションの製造例1で得られたポリエステルエマルション30重量部を室温で攪拌下に15分で逐次に添加した。さらに、この混合液に樹脂の製造例2で得られたスチレン系樹脂エマルション200重量部と青色色素EP-700BlueGA（大日精化社製）16重量部を加え40℃に加熱しデスパーで1時間攪拌した後55℃まで昇温し会合粒子が得られたところでさらに粒子が凝集増大するのを防ぐためアンモニアを加えPHを7とした。続いて、凝集粒子界面を熱融着させるため95℃に昇温させ3時間攪拌を続けた。

【0053】得られたスラリー液を脱水と洗浄を繰り返して粒子のケーキを得、真空乾燥機で水分0.2%まで乾燥し本発明のトナー母粒子をえた。この母粒子100重量部に対し疎水性シリカ（アエロジルR Y200 日本アエロジル社製）1重量部を加えクッキングミキサーで3分混合し試験用のトナーを得た。このトナーを市販のプリンター（カラーレーザージェット4500 ヒューレットパカード社製）に入れ絵出し試験を行ったところ、鮮明でグロスのある青色画像が得られた。又、トナーを補給しながら印字率5%の画像パターンで連続絵だしを続けたところ3万枚目においても初期と同じ鮮明な画像が得られ、ワックスがトナーから遊離して起こる感光体上のフィルミングやブレードへのトナー固着は見られなかった。

【0054】実施例2（負帯電性トナー）

実施例1において、ステアリン酸アミドエマルションの代わりに、ワックスエマルションの製造例Bで得られたワックスエマルションを用いた以外は実施例1と同様にトナーを製造した。このトナーを市販のプリンター（カラーレーザージェット4500 ヒューレットパカード社製）に入れ絵出し試験を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0055】比較例1（負帯電性トナー）

実施例1において、ステアリン酸アミドエマルションの代わりにワックスエマルションの製造例Cで得たカルナウバワックスエマルションを使用する以外は実施例1と同様にトナーを製造した。このトナーで実施例1と同じ絵だし試験を行ったところ、濃度の薄い画像しか得られず、又連続絵だしにおいては2千枚で感光体上にワックスによるフィルミングが発生しスジのある欠陥画像となった。

【0056】実施例3（負帯電性トナー）

実施例1において、ステアリン酸アミドエマルションの代わりにステアリン酸アミドエマルション10重量部とカルナウバワックスエマルション20重量部との混合物に代えた以外は実施例1と同様にトナーを製造した。このトナーを実施例1と同じ絵だし試験を行ったところ、鮮明でグロスのある初期画像が得られ、又連続絵だし試験においても実施例1と同じ良好な試験結果が得られた。

【0057】実施例4（負帯電性トナー）

ワックスエマルションの製造例Aで得られたワックスエマルション60重量部、樹脂エマルションの製造例2で得られたスチレン系樹脂エマルション230重量部、及び青色色素EP-700BlueGA（大日精化社製）7重量部を加え40℃に加熱しデスパーで1時間攪拌した後55℃まで昇温し会合粒子が得られたところでさらに粒子が凝集増大するのを防ぐためアンモニアを加えPHを7とした。続いて、凝集粒子界面を熱融着させるため95℃に昇温させ3時間攪拌を続けた。

【0058】得られたスラリー液を脱水と洗浄を繰り返

し粒子のケーキを得、真空乾燥機で水分0.2%まで乾燥し本発明のトナー母粒子をえた。この母粒子100重量部に対し疎水性シリカ（アエロジルR Y200 日本アエロジル社製）1重量部を加えクッキングミキサーで3分混合し試験用のトナーを得た。このトナーを市販のプリンター（カラーレーザージェット4500 ヒューレットパカード社製）に入れ絵出し試験を行ったところ、鮮明でグロスのある青色画像が得られた。又、トナーを補給しながら印字率5%の画像パターンで連続絵だしを続けたところ、1万枚目でかすかに感光体上にフィルミングが観察されたが欠陥画像とはならず比較的良好な結果が得られた。

【0059】実施例5（負帯電性トナー）

実施例1において、ステアリン酸アミドエマルションの代わりに、ワックスエマルションの製造例Dで得られたワックスエマルションを用いた以外は実施例1と同様にトナーを製造した。このトナーを市販のプリンター（カラーレーザージェット4500 ヒューレットパカード社製）に入れ絵出し試験を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0060】実施例6（正極性トナー）

実施例1において、ステアリン酸アミドエマルションの代わりにワックスエマルションの製造例Cで得たカルナウバワックスエマルションを使用し、さらに樹脂エマルションの製造例1で製造したスチレン系樹脂エマルションの代わりに、樹脂エマルションの製造例3で製造したスチレン系樹脂エマルションを使用する以外は実施例1と同様にトナーを製造した。このトナーを市販の複写機（SD-2050 シャープ社製）に入れ絵だし試験を行ったところ、鮮明でグロスのある青色画像が得られた。又、トナーを補給しながら印字率5%の画像パターンで連続絵だしを続けたところ3万枚目においても初期と同じ鮮明な画像が得られ、Waxがトナーから遊離して起こる感光体上のフィルミングやキャリアの汚染は無かった。

【0061】実施例7（正極性トナー）

実施例1において、ステアリン酸アミドエマルションの代わりにワックスエマルションの製造例Eで得たステアリン酸を配合したワックスエマルションを使用し、さらに樹脂エマルションの製造例1で製造したスチレン系樹脂エマルションの代わりに、樹脂エマルションの製造例3で製造したスチレン系樹脂エマルションを使用する以外は実施例1と同様にトナーを製造した。このトナーを市販の複写機（SD-2050 シャープ社製）に入れ絵だし試験を行ったところ、鮮明でグロスのある青色画像が得られた。又、トナーを補給しながら印字率5%の画像パターンで連続絵だしを続けたところ3万枚目においても初期と同じ鮮明な画像が得られ、Waxがトナーから遊離して起こる感光体上のフィルミングやキャリアの汚染は無かった。

【0062】比較例2（正極性トナー）

実施例1において、樹脂エマルションの製造例1で製造したスチレン系樹脂エマルションの代わりに、樹脂エマルションの製造例3で製造したスチレン系樹脂エマルションを使用する以外は実施例1と同様にトナーを製造した。このトナーを市販の複写機（SD-2050 シャープ社製）に入れ絵だし試験を行った処で、カブリの多

い不鮮明な画像しか得られなかった。又連続絵だし試験においては5千枚で感光体上にワックスによるフィルミングが発生しスジのある欠陥画像となった。

【0063】

【発明の効果】本発明により定着性、光沢性に優れ、更に感光体へのフィルミングの少ない静電荷現像用トナーを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 石川 智子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA02 CA14
DA02 EA07 FB01
4D075 BB16Z CB04 DA11 DB31
DC27 EA02 EB22 EB35 EB44